

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212204

(P2002-212204A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 2/10		C 0 8 F 2/10	3 B 0 2 9
A 6 1 F 13/49		6/00	4 C 0 0 3
13/53		8/00	4 C 0 9 8
A 6 1 L 15/60		20/06	4 J 0 1 1
C 0 8 F 6/00		A 6 1 F 5/44	H 4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数33 OL (全 28 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-232734(P2001-232734)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年7月31日(2001.7.31)	(72) 発明者	大六 頼道 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願2000-235995(P2000-235995)	(72) 発明者	入江 好夫 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(32) 優先日	平成12年8月3日(2000.8.3)	(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-348632(P2000-348632)		
(32) 優先日	平成12年11月15日(2000.11.15)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂、含水重合体、その製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】 水溶液重合において、合理的工程により、低コストで優れた品質の吸水性樹脂を得ることができるような製法を提供する。

【解決手段】 アクリル酸および／またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1) 水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、(2) 重合により生成する含水重合体の固形分濃度と単量体水溶液中の固形分濃度との比(濃縮比)が1.10以上であるように水分を蒸発させながら重合すること、(3) 重合により生成する含水重合体の固形分濃度が80重量%以下であること、を特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アクリル酸および／またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、

(2) 重合により生成する含水重合体の固形分濃度と単量体水溶液中の固形分濃度との比(濃縮比)が1.10以上であるように水分を蒸発させながら重合すること、

(3) 重合により生成する含水重合体の固形分濃度が80重量%以下であること、を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 重合中の最高温度が100℃以上であること、

(2) 重合開始温度が50℃以上であること、

(3) 重合中に蒸発するアクリル酸および／または水を捕集しリサイクル使用すること、を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 重合開始温度が50℃以上であること、

(2) 重合により生成する含水重合体の固形分濃度が80重量%以下であること、

(3) 重合時間が3分未満であること、を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 重合開始剤として光分解型開始剤と熱分解型開始剤を併用すること、

(2) 重合中の最高温度が105℃以上であること、を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項5】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 重合開始剤として光分解型開始剤と熱分解型開始剤を併用すること、

(2) 重合開始温度が50℃以上であること、

(3) 水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、

を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項6】アクリル酸および／またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) アクリル酸の中和率が50モル%以上であること、

(2) 重合開始温度が50℃以上であること、

(3) 重合により生成する含水重合体の固形分濃度が80重量%以下であること、

(4) 重合時間が3分未満であること、を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項7】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 重合開始温度が50℃以上であること、

(2) 水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、

(3) 重合昇温比が0.30以下であること、を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項8】アクリル酸および／またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 重合開始温度が50℃以上であること、

(2) 水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、

(3) 重合中の最高温度が140℃以下であること、を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項9】アクリル酸および／またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、

(2) アクリル酸の中和率が50モル%以上であること、

(3) 重合開始温度が50℃以上であること、

(4) 重合開始温度と重合中の最高到達温度との差 ΔT が70℃以下であること、を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項10】アクリル酸とアルカリとの中和熱および／または溶解熱を利用して水溶液を昇温した後に、重合を開始させる、請求項1から9までに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項11】重合中の中和率上昇が2ポイント以上である、請求項1から9までに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項12】アクリル酸の中和率が50モル%以上80モル%未満である、請求項1から9までに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項13】重合が大気圧下で行われる、請求項1から9までに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項14】重合中の膨張倍率が2倍以上である、請求項1から13までに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項15】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、延伸しながら重合が進行することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項16】膨張倍率が2倍以上であるように重合が

進行する、請求項15に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項17】重合熱で水が沸騰することにより延伸力がもたらされる、請求項15または16に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項18】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成する、固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、さらに重量平均粒子径100mm以下に解砕することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項19】重量平均粒子径10mm以下に解砕する、請求項18に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項20】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成する、固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、さらにスクリーンを有する解砕機を用いて解砕することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項21】前記解砕機が、せん断式粗砕機または切断・せん断ミルである、請求項20に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項22】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成する、固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、さらに解砕中の固形分濃度上昇率が2ポイント以上であるように解砕機で解砕することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項23】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成する、固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、さらに解砕機を用いて通気しながら解砕することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項24】解砕後の含水重合体を乾燥させる、請求項18から23までのいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項25】解砕後の含水重合体を表面架橋する、請求項18から23までのいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項26】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成した含水重合体を解砕して得られた、固形分濃度が55～82重量%、残存モノマー量が1000ppm以下、重量平均粒子径が3mm以下である粒子状含水重合体に表面架橋を行うことを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項27】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、

(1) 固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を製造する重合工程、

(2) 固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を重量平均粒径10mm以下に解砕する解砕工程、

(3) 解砕した含水重合体の固形分濃度を3%以上高める乾燥工程、を含むことを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【請求項28】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより得られる吸水性樹脂であって、

(1) $20(g/g) \leq \text{無荷重下吸収倍率}(GV) \leq 60(g/g)$ 、

(2) $\text{加圧下吸収倍率}(AAP) \geq 20(g/g)$ 、

(3) $\text{無荷重下吸収倍率}(GV) \times \text{可溶化残存率}(\%) \leq 1200((g/g)\%)$ 、

なる物性を有することを特徴とする、吸水性樹脂。

【請求項29】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより得られる吸水性樹脂であって、

(1) 水溶液中の単量体成分の濃度が50重量%以上であること、

(2) 内部架橋剤量が単量体成分全体の0.02モル%以下であること、

(3) 表面架橋処理が施されていること、

(4) キレート剤が10ppm以上添加されていること、を特徴とする、請求項28に記載の吸水性樹脂。

【請求項30】アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する際に得られる、固形分濃度が55～82重量%、残存モノマー量が1000ppm以下、重量平均粒子径が3mm以下である、解砕された含水重合体。

【請求項31】表面架橋がなされた、請求項30に記載の含水重合体。

【請求項32】請求項1から27に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂および請求項28と29に記載の吸水性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の吸水性樹脂を含む衛生用品。

【請求項33】使い捨て紙おむつである、請求項32に記載の衛生用品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合して吸水性樹脂となる単量体成分を水溶液重合して、例えば、紙おむつや生理用ナプキン等の衛生用品、土壌用保水剤、等の各種用途に好適に用いられる吸水性樹脂を製造する方法、および、その生成物(含水重合体、吸水性樹脂)、および、吸水性樹脂を含む衛生用品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、吸水性樹脂は、紙オムツや生理用ナプキン、成人用失禁製品等の衛生用品、土壌用保水剤、等の各種用途に幅広く利用され、大量に生産・消費されている。

【0003】特に、紙オムツや生理用ナプキン、成人用失禁製品等の衛生用品用途では、製品の薄型化のために吸水性樹脂の使用量を増し、パルプ繊維の使用量を減らす傾向にあり、吸水性樹脂には加圧下の吸収倍率の大きいものが望まれており、一方、衛生用品1枚当りの使用量が多いために低コストの吸水性樹脂が望まれている。そのため、吸水性樹脂の製造ラインでのエネルギー消費量の低減、排出物の低減およびそれらによる合理的製法の確立が望まれている。

【0004】重合して吸水性樹脂となる単量体成分を水溶液重合する際に、吸水性樹脂の性能／コスト比を向上するのに低コスト化のために、高単量体濃度での重合や、高温で重合開始して、重合熱や加熱により水を蒸発させて一挙に乾燥した吸水性樹脂を得る重合法等が従来種々試みられてきた。

【0005】特開昭58-71907（荒川化学）、特開昭59-18712（荒川化学）は、55重量%よりも高濃度のアクリル酸塩水溶液を重合して、一挙に吸水性樹脂乾燥固体を得る方法であり、米国特許第4985518号（アメリカンコロイド）では、30重量%よりも高濃度のアクリル酸塩水溶液を重合して、一挙に吸水性樹脂乾燥固体を得る方法である。特開昭55-58208（木谷）では、架橋剤を使用することなく重合温度が106～160℃で重合するもので、実施例によれば重合終了時には水分の少ない、乾燥固体となっている。特開平1-318022（三菱油化）では、中和率20～50モル%の単量体を45～80重量%含んだ水溶液を重合し、ほぼ乾燥状態の重合物を得る方法が開示されている。しかし、これらの方法では、生成する吸水性樹脂の吸収倍率の割に可溶分量が多いという欠点を有している。

【0006】また、特開昭55-147512（住友化学）、特開昭56-147809（住友化学）、特開昭63-275607（三洋化成）、特開昭63-275608（三洋化成）では、単量体水溶液を加熱回転ドラム上に供給し、かきとることで一挙に吸水性樹脂の乾燥物を得ている。特開平1-165610（ロームアンドハース）にもほぼ同様な、加熱された面上に単量体水溶液を供給し、実質乾燥した吸水性樹脂固体を得ている。しかし、これらの方法でも、やはり生成する吸水性樹脂の吸収倍率の割に可溶分量が多いという欠点を有している。

【0007】また、特開平2-215801（三菱油化）では、モノマーの中和熱を利用して昇温したモノマー水溶液を気相中にスプレーして重合を行っているが、3秒程度で重合を完了させることから重合のコントロ-

ルが困難であると考えられる。

【0008】以上の従来技術は、平成2年（1990年）以前に公開された技術であるが、各々欠点を有していることから、現実には実施されていない模様である。

【0009】その後、吸水性樹脂の性能／コスト比を向上するのに、性能を高める方向での技術が公開されている。特開平4-175319（三洋化成）、特開平11-181005（日本触媒）では、重合を低温で開始し、除熱しながら穏やかに重合させ、ピーク温度を90℃程度以下に抑えることで高性能の吸水性樹脂を得る試みがなされている。特開平11-228604（日本触媒）では、やはり重合を低温で開始し、除熱しながら穏やかに重合させ、ピーク温度を95℃程度以下に抑えることで、あるいは固形分濃度上昇量を0.2～10重量%の範囲にコントロールすることで高性能の吸水性樹脂を得る試みがなされている。特開平9-67404（BASF）、および米国特許第6187828号（BASF）では、管円筒型重合器中で低温で重合開始し、断熱的に重合する方法が開示されているが、除熱を行わないところから単量体水溶液の濃度を高くできない欠点、滞留時間が長くなる（数時間）という欠点を有している。これらはいずれも生産性を犠牲にしていることから高コスト化が避けられない。

【0010】また最近、Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, 119-124（1999）において「An Efficient Preparation Method for Superabsorbent Polymers」（Chen, Zhao）が報告された。これには、単量体濃度43.6%の水溶液と開始剤をステンレス製シャーレにいれ、70℃または80℃の水浴中に浸け、重合を行うという、低コストの重合方法が提案されているが、工業的に有用なレベルには至っていない。

【0011】また、特開平10-45812（積水化成）では、短繊維を単量体水溶液に加えることにより突沸を抑え、水蒸気の放射を促し、生成ゲルの水分値を低くするという試みを行っているが、吸水に寄与しない高価な短繊維を使うという欠点を有している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、低コストで優れた性能の吸水性樹脂を製造する方法を提供することにある。詳しくは、合理的な工程で、無荷重下吸収倍率が高く可溶分量の少ないベースポリマーおよび表面架橋を施した加圧下の吸収倍率が高い吸水性樹脂を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、従来の定説（上記の特開平4-175319（三洋化成）、特開平11-18

1005 (日本触媒)、特開平11-228604 (日本触媒) のように、低温で重合開始し、除熱によりピーク温度を極力低くすることで高性能の吸水性樹脂が得られる、との説。) に反して、驚くべきことに、重合開始温度を高くし、ゲルの沸騰温度で水分を蒸発させ高固形分濃度の含水重合体を短時間で得るという、従来の考えからみると乱暴な方法で高性能の吸水性樹脂が高生産性で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。ここで「含水重合体」とは、その固形分濃度が82重量%以下の含水吸水性樹脂のことである。

【0014】また、本発明の製造方法においては、重合で生成し得る55～82重量%の高固形分濃度の含水重合体をいかにして解砕することができるかが重要である。重合して吸水性樹脂となる単量体成分を水溶液重合して生成する含水重合体は、厚板状、ブロック状、シート状等のそのままでは乾燥しにくい形状の場合、通常解砕された後、乾燥、粉碎、分級、表面処理等の各工程を経て吸水性樹脂製品となる。アクリル酸(塩)系吸水性樹脂の場合、含水重合体の固形分濃度が55重量%未満では肉挽き機(ミートチョッパー)型の解砕機等で容易に解砕できる。また、固形分濃度が82重量%を超えると乾燥された重合体と同様に、通常の衝撃型粉碎機等で容易に粉碎できる。しかしながら、固形分濃度が55重量%以上で82重量%以下の含水重合体は、その性状のため取扱いが難しく、これまで工業的に解砕する試みは成功していない。

【0015】例えば、米国特許4703067号(アメリカンコロイド)の比較例1、2では、固形分濃度が58%、67%の含水重合体を各々得ているが、「そのままでは砕けず、粉碎前に乾燥が必要であった。」との記述があり、上記の固形分濃度領域での解砕は避けている。

【0016】特開平4-175319(三洋化成)には、ゲルの解砕機が例示されているが、最高50重量%のモノマー濃度で重合しており、55重量%以上の固形分濃度の含水重合体の解砕例は示されていない。

【0017】特開平10-119042(日本触媒)、特開平11-188725(日本触媒)、特開平11-188726(日本触媒)ではゲルを固定刃と回転刃とによりせん断によって解砕しているが、やはり55重量%以上の固形分濃度の含水重合体の解砕例は示されていない。

【0018】特開平11-188727(日本触媒、初田・三宅・矢野)では、互いの対向して設けられた送り速度の異なる対の螺旋状の回転刃で挟んでせん断することにより、含水重合体を解砕することが開示されている。その実施例1では含水率39重量%の含水重合体を解砕しているが、重量平均粒径100mm以下である含水重合体に解砕することは例示されていない。実際に、解砕された含水重合体の重量平均粒径は100mmを超

えていた。

【0019】そこで、本発明者は、重合で生成し得る55～82重量%の高固形分濃度の含水重合体をいかにして解砕することができるかについて鋭意検討した結果、特定の解砕機を用いることにより容易に細分化できることを見出した。

【0020】すなわち、本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および/またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、

(2)重合により生成する含水重合体の固形分濃度と単量体水溶液中の固形分濃度との比(濃縮比)が1.10以上であるように水分を蒸発させながら重合すること、

(3)重合により生成する含水重合体の固形分濃度が80重量%以下であること、を特徴とする。

【0021】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および/またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)重合中の最高温度が100℃以上であること、(2)重合開始温度が50℃以上であること、(3)重合中に蒸発するアクリル酸および/または水を捕集しリサイクル使用すること、を特徴とする。

【0022】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および/またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)重合開始温度が50℃以上であること、(2)重合により生成する含水重合体の固形分濃度が80重量%以下であること、(3)重合時間が3分未満であること、を特徴とする。

【0023】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および/またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)重合開始剤として光分解型開始剤と熱分解型開始剤を併用すること、(2)重合中の最高温度が105℃以上であること、を特徴とする。

【0024】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および/またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)重合開始剤として光分解型開始剤と熱分解型開始剤を併用すること、(2)重合開始温度が50℃以上であること、(3)水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、を特徴とする。

【0025】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および/またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)アクリル酸の

中和率が50モル%以上であること、(2)重合開始温度が50℃以上であること、(3)重合により生成する含水重合体の固形分濃度が80重量%以下であること、(4)重合時間が3分未満であること、を特徴とする。

【0026】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)重合開始温度が50℃以上であること、(2)水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、(3)重合昇温比が0.30以下であること、を特徴とする。

【0027】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)重合開始温度が50℃以上であること、(2)水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、(3)重合中の最高温度が140℃以下であること、を特徴とする。

【0028】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、(2)アクリル酸の中和率が50モル%以上であること、(3)重合開始温度が50℃以上であること、(4)重合開始温度と重合中の最高到達温度との差 ΔT が70℃以下であること、を特徴とする。

【0029】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、延伸しながら重合が進行することを特徴とする。

【0030】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成する、固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、さらに重量平均粒子径100mm以下に解砕することを特徴とする。

【0031】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成する、固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、さらにスクリーンを有する解砕機を用いて解砕することを特徴とする。

【0032】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成する、固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、さらに解砕中の固形分濃度上昇率が2ポイント以上であるように解砕機

で解砕することを特徴とする。

【0033】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成する、固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、さらに解砕機を用いて通気しながら解砕することを特徴とする。

【0034】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、重合により生成した含水重合体を解砕して得られた、固形分濃度が55～82重量%、残存モノマー量が1000ppm以下、重量平均粒子径が3mm以下である粒子状含水重合体に表面架橋を行うことを特徴とする。

【0035】本発明にかかる別の吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を製造する重合工程、(2)固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を重量平均粒径10mm以下に解砕する解砕工程、(3)解砕した含水重合体の固形分濃度を3%以上高める乾燥工程、を含むことを特徴とする。

【0036】本発明にかかる吸水性樹脂は、アクリル酸および／またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより得られる吸水性樹脂であって、(1)20(g/g) ≤ 無荷重下吸収倍率(GV) ≤ 60(g/g)、(2)加圧下吸収倍率(AP) ≥ 20(g/g)、(3)無荷重下吸収倍率(GV) × 可溶化残存率(%) ≤ 1200((g/g)%)、なる物性を有することを特徴とする。

【0037】本発明にかかる含水重合体は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する際に得られる、固形分濃度が55～82重量%、残存モノマー量が1000ppm以下、重量平均粒子径が3mm以下である、解砕された含水重合体であることを特徴とする。

【0038】本発明にかかる衛生用品は、上記本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂および上記本発明の吸水性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の吸水性樹脂を含む。

【0039】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0040】本発明で用いられる重合して吸水性樹脂となる単量体成分の例としては、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエン

スルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルフォスフェート等の、アニオン性不飽和単量体およびその塩；メルカプタン基含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体が挙げられる。これら単量体は単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよいが、得られる吸水性樹脂の性能やコストの点から、アクリル酸および/またはその塩(例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩、中でもコスト面からナトリウム塩が好ましい)を主成分として用いることが必要である。好ましくは、アクリル酸および/またはその塩が全単量体成分に対して70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。

【0041】ここでいう単量体水溶液中の固形分には、アクリル酸および/またはその塩、内部架橋剤などの不飽和単量体成分以外に、後述する重合開始剤等のその他の添加剤も含まれる。

【0042】上記内部架橋剤としては、従来公知の内部架橋剤を用いることができる。具体的には、特開平10-182750のp. 4に記載の内部架橋剤が挙げられる。これらのうち反応性を考慮して、1種または2種以上を用いることができる。なかでも、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を必須に用いることが好ましい。これらの使用量は求める吸水性樹脂の物性により、適宜決定することができる。

【0043】重合して吸水性樹脂となる単量体成分の濃度は、特に制限はないが、30重量%以上が好ましく、より好ましくは35重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは45重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは55重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは65重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは75重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは99重量%以上である。30重量%未満では生産性が低く、70重量%を超えると吸収倍率が低くなる。

【0044】酸基含有単量体の中和率には、特に制限はないが、衛生用品等、人体に触れる可能性のある用途では、重合後の中和を必要としないこともあわせ、50モル%以上が好ましい。より好ましくは50モル%以上80モル%未満、より好ましくは55モル%以上78モル%以下、最も好ましくは60モル%以上75モル%以下

である。

【0045】アクリル酸をアルカリで中和して用いる場合には、中和熱および/または(アクリル酸およびアルカリの)溶解熱を、単量体水溶液の昇温に有効に利用することが好ましい。好ましい実施態様では、断熱状態で中和により昇温した単量体水溶液に、架橋剤および開始剤を添加して重合開始させる。あるいは、後述するように、中和熱および/または(アクリル酸およびアルカリの)溶解熱を溶存酸素の除去に利用する。

【0046】重合に際しては、反応系に、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤、キレート剤を添加してもよい。

【0047】上記単量体成分の重合方法としては、水溶液重合であれば、特に限定されるものではなく、単量体水溶液を静置状態で重合する静置重合法、攪拌装置内で重合する攪拌重合法、などで本発明を実施することができる。

【0048】静置重合法では、エンドレスベルトを用いるのが好ましい。ベルトは重合熱を接材面から逃しにくい樹脂ないしゴム製のベルトが好ましい。

【0049】攪拌重合法では、一軸攪拌機でも可能であるが、複数攪拌軸の攪拌機が好ましく用いられる。

【0050】一般にラジカル水溶液重合では、重合開始剤投入前に、不活性ガスを吹き込んだり、減圧脱気したりして、重合を阻害する溶存酸素を除去することを行なうが、そのための設備、運転経費を要しているのが実状である。本発明の好ましい実施態様では、溶存酸素の除去作業を、前述した、中和熱および/または(アクリル酸およびアルカリの)溶解熱を利用し、単量体水溶液を昇温し、溶存酸素を揮散させることにより行なう。

【0051】より好ましい実施態様では、単量体水溶液の原料であるアクリル酸、アルカリ水溶液、水などを、あらかじめ脱酸素することなく中和により昇温し、溶存酸素量を、単量体水溶液に対して、好ましくは4ppm以下、より好ましくは2ppm以下、最も好ましくは1ppm以下にし、そのまま脱酸素作業することなしに重合に供することができる。

【0052】また、単量体水溶液の原料であるアクリル酸、アルカリ水溶液、水などの一部または全部をあらかじめ部分的に脱酸素しておき、中和による昇温によって、さらに脱酸素するのも好ましい。また、アクリル酸とアルカリをラインミキシング中和し、さらに重合開始剤をラインミキシングして80℃以上の高温で重合開始する場合には、ライン中での重合開始を防ぐために、原料のアクリル酸、アルカリ水溶液、水などは前もって脱酸素しないのが好ましい。

【0053】重合は、通常、常圧下で行われるが、重合系の沸騰温度を下げるために減圧下に水を留去しながら

行うのも好ましい態様である。操作の容易さ等のため、より好ましくは常圧下で行う。

【0054】重合中の中和率上昇は、特に限定されないが、好ましくは2ポイント以上、より好ましくは3ポイント以上、より好ましくは4ポイント以上である。中和率上昇は0でも特に問題はないが、2ポイント以上あると、得られる重合体（含水重合体、ベースポリマー、吸水性樹脂）の物性が向上する点で好ましい。

【0055】本発明で用いられる重合開始剤としては、特に制限はなく、熱分解型開始剤、（例えば、過硫酸塩：過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム；過酸化物：過酸化水素、モーブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド）；アゾ化合物：アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロリド）や、光分解型開始剤（例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物）等を用いることができる。コスト、残存モノマー低減能から過硫酸塩が好ましい。また、光分解型開始剤と紫外線を用いるのも好ましい方法である。より好ましくは、光分解型開始剤と熱分解型開始剤を併用することである。

【0056】単量体温度は、予め高くしておくことが好ましい。その理由は、このようにすることで、先に述べた溶存酸素の除去が容易になるからであり、かつ、次に述べる、好ましい重合開始温度が直ちに実現できるからでもある。このような単量体温度は、特に限定されないが、通常50℃以上で、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上、より好ましくは80℃～105℃、最も好ましくは90～100℃である。50℃未満であると、誘導期間、重合時間の延びのため生産性が低下するのみならず、吸水性樹脂の物性も低下する。なお、重合時間とは、単量体水溶液が重合容器に入れられ、重合開始条件が整った時から、ピーク温度までの時間を指す。

【0057】重合開始温度は通常50℃以上で、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上、より好ましくは80℃～105℃、最も好ましくは90～100℃である。重合開始温度が50℃未満であると、誘導期間、重合時間の延びのため生産性が低下するのみならず、吸水性樹脂の物性も低下する。重合開始温度が105℃を超える場合には、発泡や延伸が十分におこらない場合がある。重合開始温度は、単量体水溶液の白濁、粘度上昇、温度の上昇などにより観測することができる。

【0058】なお、この単量体水溶液の温度を確保し、

重合開始を起こさせるためには、前述したように単量体水溶液の中和熱および／または（アクリル酸およびアルカリの）溶解熱を利用することが好ましい。

【0059】重合中の最高到達温度は、特に限定されないが、好ましくは、150℃以下、より好ましくは140℃以下、より好ましくは130℃以下、より好ましくは120℃以下、より好ましくは115℃以下である。150℃を超えると、得られる重合体（含水重合体、ベースポリマー、吸水性樹脂）の物性が著しく低下する点で好ましくない。

【0060】本発明においては、重合開始温度と重合中の最高到達温度との差 ΔT が、好ましくは70℃以下であり、より好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下、さらに好ましくは40℃以下、さらに好ましくは30℃以下、最も好ましくは25℃以下である。 ΔT が70℃よりも大きいと、得られる重合体（含水重合体、ベースポリマー、および吸水性樹脂）の物性が低下する点で好ましくない。

【0061】重合時間は、特に限定されないが、好ましくは5分以下、より好ましくは3分以下、より好ましくは3分未満、より好ましくは2分以下、より好ましくは1分以下である。5分を超えると、得られる重合体（含水重合体、ベースポリマー、および吸水性樹脂）の生産性が低下する点で好ましくない。

【0062】本発明の重合法の好ましい例によれば、重合開始後、系の温度は急速に上昇して低い重合率、例えば10～20モル％で沸点に達し、水蒸気を発生し、固形分濃度を上昇しながら重合が進行する。重合熱を有効に利用して固形分濃度を高めるのである。そのため、重合容器の接材部からの放熱は極力抑えることが望ましく、材質としては、樹脂、ゴム、ステンレスの非接材部を保温材で蔽ったもの、あるいはジャケットにより加熱したもの等が好ましく用いられる。系から発生された水蒸気には、単量体が含まれていることがあるため、その場合には回収して、使用することが望ましい。特に、重合中に蒸発するアクリル酸および／または水を捕集し、リサイクル使用することが好ましい。アクリル酸の回収率は、使用した全アクリル酸（中和前）重量に対して、好ましくは1％以上、より好ましくは2％以上、さらに好ましくは3％以上である。

【0063】また、本発明の方法は、重合の開始時から高温で重合することが特徴であり、高性能の原因を成しているものと推察される。常圧下での重合では、重合率が40モル％では既に100℃以上の温度になり、重合率が50モル％でもやはり100℃以上の温度であるような重合が好ましい態様である。重合率が30モル％では既に100℃以上の温度になり、重合率が50モル％でもやはり100℃以上の温度であるような重合が、より好ましい態様である。重合率が20モル％では既に100℃以上の温度になり、重合率が50モル％でもや

はり100℃以上の温度であるような重合が最も好ましい態様である。減圧重合の場合には、やはり重合率が40モル%では既に沸騰温度になり、重合率が50モル%でもやはり沸騰温度であるような重合が好ましい態様である。重合率が30モル%では既に沸騰温度になり、重合率が50モル%でもやはり沸騰温度であるような重合が、より好ましい態様であり、重合率が20モル%では既に沸騰温度になり、重合率が50モル%でもやはり沸騰温度であるような重合が最も好ましい態様である。

【0064】このように、低い重合率で高温になるので、重合所用時間も短く、10分以下で終わるのが通例で、好ましくは5分以下である。ここで重合所用時間は、重合開始剤を添加した単量体水溶液を重合容器に入れた時から、含水重合体を重合容器から取り出すまでの時間を指す。

【0065】本発明では、重合により生成する含水重合体の固形分濃度と単量体水溶液の固形分濃度との比（濃縮比）が、好ましくは1.10以上、より好ましくは1.15以上、さらに好ましくは1.20以上、さらにより好ましくは1.25以上であるように水分を蒸発させながら重合することが望ましい。濃縮比が1.10未満では、重合熱の利用が十分とは言えない。ここで、単量体水溶液の固形分とは、単量体およびその他の添加剤であり、水や溶剤は含まない。

【0066】本発明では、重合昇温比、すなわち、重合系で観察された ΔT （重合中の最高到達温度と重合開始温度との差、℃）と理論 ΔT （℃）との比（算出方法の詳細は実施例に示す）が、0.30以下であることが好ましい。より好ましくは0.25以下、さらに好ましくは0.20以下である。重合昇温比が0.30より大きいと、重合熱の水分蒸発への利用が不十分で、得られる重合体（含水重合体、ベースポリマー、および吸水性樹脂）の物性が低下する点で好ましくない。

【0067】上記の重合により得られた、含水重合体は、その固形分濃度が、好ましくは82重量%以下、より好ましくは80重量%以下、より好ましくは75重量%以下である。また、好ましくは50重量%から82重量%、さらに好ましくは55重量%から82重量%、さらに好ましくは60重量%から78重量%、さらに好ましくは60重量%から75重量%、さらに好ましくは60重量%から73重量%、さらに好ましくは66重量%から73重量%である。この固形分濃度が82重量%を超えると、性能の低下、即ち吸収倍率の低下と可溶分量の増加がみられる。また、この固形分濃度が50重量%未満の場合は、後工程の乾燥の負担が大きい点で好ましくない。

【0068】上記の含水重合体は、好ましくは、重合時の発泡膨張と収縮により形成された形態を有する。これは、重合時の沸騰による水蒸気圧力で重合系が、 $\text{cm} \sim \text{mm}$ 単位の直径で発泡して、表面積が大きくなり、また

それにより水蒸気の揮散がうながされ、その後に収縮してできた形態である（図3～7の写真に示される）。またこの形態は重合器からの剥離性が良好になる、あるいは含水重合体の解砕が容易になる、との予期しない特徴も有する。

【0069】重合中の膨張倍率の測定法は、実施例に記述した。重合中の膨張倍率は、好ましくは2倍以上で、より好ましくは3倍以上、より好ましくは5倍以上、より好ましくは10倍以上、より好ましくは20倍以上である。膨張時には、重合系は延伸されるため、延伸されながら重合が進む。

【0070】上記の含水重合体は、細分化後、乾燥・粉碎されて、ベースポリマー（表面処理を施す前の吸水性樹脂）を得ることができる。

【0071】得られたベースポリマーを顕微鏡で観察すると、重合が発泡を伴っている場合でも、その気泡サイズが比較的大きいためか、大部分の粒子は気泡を含まない非晶質状となっていた。

【0072】本発明の製造方法においては、さらにベースポリマーの表面架橋処理をしてもよく、これにより加圧下の吸収倍率の大きい吸水性樹脂を得ることができる。表面架橋処理には、通常該用途に用いられている公知の表面架橋剤と公知の表面架橋方法を用いることができる。

【0073】なお、本明細書で、含水重合体、ベースポリマー、表面架橋吸水性樹脂なる用語を用いているが、いずれも吸水性樹脂の一形態を表わす用語である。

【0074】本発明の製造方法においては、重合で生成し得る55～82重量%の高固形分濃度の含水重合体をいかにして解砕することができるかが重要である。重合して吸水性樹脂となる単量体成分を水溶液重合して生成する含水重合体は、厚板状、ブロック状、シート状等のそのままでは乾燥しにくい形状の場合、通常解砕された後、乾燥、粉碎、分級、表面処理等の各工程を経て吸水性樹脂製品となる。アクリル酸（塩）系吸水性樹脂の場合、含水重合体の固形分濃度が55重量%未満では肉挽き機（ミートチョッパー）型の解砕機等で容易に解砕できる。また、固形分濃度が82重量%を超えると乾燥された含水重合体と同様に、通常の衝撃型粉碎機等で容易に粉碎できる。しかしながら、固形分濃度が55重量%以上で82重量%以下の含水重合体は、その性状のため取扱いが難しく、これまで工業的に解砕する試みは成功していない。

【0075】そこで、本発明者は、重合で生成し得る55～82重量%の高固形分濃度の含水重合体をいかにして解砕することができるかについて鋭意検討した結果、特定の解砕機や粉碎機（本特許出願ではこれらを解砕機との言葉で代表させる）を用いることにより容易に細分化できることを見出した。

【0076】なお、解砕に供される固形分濃度が55～

82重量%である含水重合体の形状には特に制限はないが、好ましくは厚さ3cm以下の板状ないしシート状、より好ましくは厚さ2cm以下の板状ないしシート状、より好ましくは厚さ1cm以下の板状ないしシート状、より好ましくは重合時の発泡膨張と収縮により形成された皺の多い形態の厚さ5cm以下の板状ないしシート状である。

【0077】本発明における固形分濃度が55～82重量%である含水重合体を解砕する装置としては、スクリーンを有する解砕機が好ましい。さらに、当該解砕機としては、化学工学便覧（改定六版、化学工学会編、丸善（株）、1999年）の表16・4の粉碎機の分類のせん断式粗砕機または切断・せん断ミルに相当する装置であることが好ましい。さらに、固定刃と回転刃とのせん断により解砕する装置であることが好ましい。これらの装置で解砕することにより、従来困難であった55～82重量%の高固形分濃度の含水重合体を容易に解砕することができる。

【0078】せん断式粗砕機または切断・せん断ミルの具体例を以下に挙げる。

鋸、丸鋸、バンドソー（BAND SAW）

堅型粉碎機（VERTICAL CUTTING MILL（株）オリエント社）

ロートプレックス（ROTOPLEX、ホソカワミクロン（株））

ターボカッター（TURBO CUTTER、ターボ工業（株））

ターボグラインダー（TURBO GRINDER、ターボ工業（株））

タイヤシュレッダー（TYRE SHREDDER、（株）増野製作所）

ロータリーカッターミル（ROTARY CUTTER MILL、（株）吉田製作所）

カッターミル（CUTTER MILL、東京アトマイザー製造（株））

シュレッドクラッシャー（SHRED CRUSHER、東京アトマイザー製造（株））

カッターミル（CUTTER MILL、増幸産業（株））

クラッシャー（CRUSHER、増幸産業（株））

ロータリーカッターミル（ROTARY CUTTER MILL、（株）奈良機械製作所）

ガイナックス クラッシャ（GAINAX CRUSHER、（株）ホーライ）

ユーコム（U-COM、（株）ホーライ）

メッシュミル（MESHMILL、（株）ホーライ）

本発明では、固形分濃度が55～82重量%である含水重合体を、解砕機を用いて解砕するに際し、固形分濃度を2ポイント以上上昇させる（例えば固形分濃度70重量%の含水重合体を解砕して72重量%の固形分濃度に

なれば2ポイント上昇）、または解砕機内にガス、好ましくは乾燥空気の通気を行う、あるいはこれらの両方を行うことで、カッティング方式以外の解砕機でも、こうした解砕が困難な含水重合体が解砕されることを見出した。

【0079】固形分濃度上昇は、2ポイントより、3ポイント、4ポイントと上昇率が高まるほど、また通風量も多いほど解砕されやすくなるが、経済性との兼ね合いで選択されるべきものである。解砕時に、含水重合体から発生する水蒸気が装置内に凝縮して、装置内で含水重合体の付着・閉塞をおこしやすくなるが、通風によりこうした現象がおこりにくくなると考えられる。

【0080】また、解砕に際して、特開平11-188726（日本触媒）に記載の界面活性剤を添加してもよいが、含水重合体の固形分濃度が高い程、その必要性は薄らぐ。

【0081】本発明の解砕手段で解砕された含水重合体の重量平均粒径は、100mm以下が好ましく、10mm以下がより好ましく、3mm以下がさらに好ましく、1mm以下が最も好ましい。含水重合体の状態で、最終製品粒度にまで解砕できるのが理想的である。

【0082】本発明の解砕手段で解砕された粒子状含水重合体の残存モノマー量は、特に制限はないが、後工程の乾燥等での残存モノマーの飛散防止のためには300ppm以下が好ましい。用途によっては、1000ppm以下であることが好ましく、500ppm以下であることがより好ましく、300ppm以下であることが最も好ましい。特に粒子状含水重合体のまま紙おむつ等の衛生用品用途に用いる場合には、1000ppm以下が好ましく、500ppm以下であることがより好ましい。

【0083】本発明の解砕手段で解砕された含水重合体（粒子状含水重合体）は、好ましくは、固形分濃度が55～82重量%、残存モノマー量が1000ppm以下、重量平均粒子径が3mm以下である。

【0084】なお、本発明の、固形分濃度55～82重量%、残存モノマー1000ppm以下、重量平均粒径3mm以下である解砕された含水重合体（粒子状含水重合体）には、一旦乾燥状態（固形分濃度が83重量%以上）になったものに水を加えてできるものは、含まれない。

【0085】本発明の製造方法においては、解砕後の含水重合体を乾燥させてもよい。乾燥方法に特に制限はないが、攪拌乾燥法、流動層乾燥法、気流乾燥法等のように、材料を動かしながら熱風や伝熱面と良く接触する乾燥方法が好ましく用いられる。

【0086】本発明の製造方法においては解砕された含水重合体（粒子状含水重合体）のその後の取扱いは、下記の方法から選ぶことができる。

【0087】①粒子状含水重合体のまま製品化；このま

ま衛生用品や農園芸用等の用途に供する。粒子の流動性のために、微粒子状無機物質（ベントナイト、ゼオライト、酸化珪素、等）を混合してもよい。

【0088】②粒子状含水重合体に表面架橋剤を混合・反応させ、含水状態のまま製品化；水を蒸発させるエネルギーが不要。粒子の流動性のために、微粒子状無機物質（ベントナイト、ゼオライト、酸化珪素、等）を混合してもよい。

【0089】③粒子状含水重合体に表面架橋剤を混合・反応させ、乾燥して製品化；乾燥のための加熱エネルギーを表面架橋反応のエネルギーと兼ねることができる。

【0090】④粒子状含水重合体を乾燥して、そのまま製品化

⑤粒子状含水重合体を乾燥して、粉碎・分級をして製品化

⑥粒子状含水重合体を乾燥して、粉碎・分級・表面架橋をして製品化

従来、解砕が困難であった固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を解砕して粒子状含水重合体を得られたことで、新たに次のことが可能となった。

【0091】1) 上記の①②③の方法が可能となる。

【0092】2) 固形分濃度が55重量%未満の含水重合体の乾燥では界面活性剤等の離型作用をもつものを添加しないかぎり乾燥方法としての使用が困難であった、熱効率の良い攪拌乾燥法、流動層乾燥法、気流乾燥法等、材料を動かしながら熱風や伝熱面と良く接触する乾燥方法を採用することができる。

【0093】3) 含水状態で重合体解砕を実施できるために、微粉が発生し難く、微粉の少ない粒子状含水重合体を得られる。

【0094】本発明にかかる別の好ましい製造方法としては、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1) 固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を製造する重合工程、(2) 固形分濃度が55～82重量%の含水重合体を、重量平均粒径10mm以下に解砕する解砕工程、(3) 解砕した含水重合体の固形分濃度を3%以上高める乾燥工程、を含むことを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法が挙げられる。これら3工程を備えることにより、低コストで優れた性能の吸水性樹脂を製造する方法を提供することができる、合理的な工程で、無荷重下吸収倍率が高く可溶分量の少ないベースポリマーおよび表面架橋を施した加圧下の吸収倍率の高い吸水性樹脂を提供することができる。

【0095】本発明は、衛生用品等の用途で良く働き、使用後に廃棄されたときに嵩張らず、また、容易に直鎖状ポリマーに分解される、新規な吸水性樹脂をも提供する。従来から、吸水性樹脂を含む紙おむつや生理用ナプキン等の衛生用品が消費者により使用された後の廃棄方

法としては、(1) 燃焼(2) 埋め立て(3) 減容化処理後燃焼(4) 水洗トイレ放流(5) コンポスト化

(6) その他がある。廃棄された吸水性樹脂の環境に与える影響については、多くの研究・調査が行われ、問題のないレベルであることが報告されている。しかしながら、使用後の衛生用品を土中に埋める場合には、吸水性樹脂が土中水を吸収して大きく膨潤することから、廃棄場所・空間を占有すると考えられ、これまでは問題とはなっていないものの、今後はこうしたことも配慮しておくことが望ましく、そのためには、環境中で可溶化ないし分解することが望ましい。

【0096】そのため、生分解性の吸水性樹脂の研究が幾度も行われている。

【0097】例えば、特開平11-255896(三井化学)、特開2001-114803(ユニチカ)、特開平8-59820、特開平8-196901、特開平8-89796、特開平9-124754、特開平9-216914(以上、日本触媒)がある。しかしながら、これらは、いずれも原料高や複雑な工程のためか、高価格の製品となるため、また性能的にもアクリル酸系吸水性樹脂には及ばないため、実用化には至っていないのが現状である。

【0098】特開2001-104929(日本アサヒ機工販売)では、使用済み紙おむつの減容化処理方法が提案されており、使用後の吸水性樹脂は嵩が小さくなることが望まれる。

【0099】吸水性樹脂を含んだ、水洗トイレに流せる衛生用品も考案されている(特開平6-210166、米国特許5415643、キンバリークラーク)。排水管中で吸水性樹脂は膨潤するので、管を詰める可能性が高まる。そのため、水洗トイレに流すと吸水性樹脂は可溶化ないし分解することが望ましい。

【0100】また、吸水性樹脂の製造工程で出る廃棄吸水性樹脂は、燃焼処理されていると思われるが、これを有効活用しようとする試みもある。例えば、米国特許6143820号(ダウ)では、アクリル酸系吸水性樹脂を分解して、直鎖状のポリマーとして、分散剤、スケール防止剤、洗剤添加剤として活用しようとしている。

【0101】本発明はこれらの課題を解決する新規な吸水性樹脂を提供する。

【0102】すなわち、本発明にかかる吸水性樹脂は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより得られる吸水性樹脂であって、(1) $20(g/g) \leq \text{無荷重下吸収倍率}(GV) \leq 60(g/g)$ 、(2) 加圧下吸収倍率 $(AP) \geq 20(g/g)$ 、(3) 無荷重下吸収倍率 $(GV) \times \text{可溶化残存率}(\%) \leq 1200((g/g)\%)$ 、なる物性を有することを特徴とする。

【0103】上記無荷重下吸収倍率 (GV) は、好ましくは25～55 (g/g) 、より好ましくは25～50

(g/g)である。20 (g/g)より小さいと、経済的でなく、60 (g/g)より大きいと実用的なゲル強度が得られない点で好ましくない。

【0104】上記加圧下吸収倍率(AAP)は、好ましくは25 (g/g)以上、より好ましくは30 (g/g)以上、より好ましくは35 (g/g)以上である。20 (g/g)より小さいと、得られる吸水性樹脂が高濃度で衛生用品に使用された時に、好ましい性能が発揮されない点で好ましくない。

【0105】上記の無荷重下吸収倍率(GV)×可溶化残存率(%)の値は、好ましくは1000 ((g/g)%)以下、より好ましくは800 ((g/g)%)以下、より好ましくは600 ((g/g)%)以下である。1200 ((g/g)%)より大きいと、得られる吸水性樹脂が分解・可溶化されにくい点で好ましくない。

【0106】上記吸水性樹脂は、アクリル酸および/またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより得られる吸水性樹脂であって、

- 1) 水溶液中の単量体成分の濃度が40重量%以上であること、
- 2) 内部架橋剤量が、単量体成分全体の0.02モル%以下であること、
- 3) 表面架橋処理が施されていること、
- 4) キレート剤が10ppm以上添加されていること、を特徴とする。

【0107】すなわち、単量体水溶液濃度は50重量%以上が必要で、好ましくは53~70重量%である。内部架橋剤量は、単量体成分全体の0.02モル%以下で

$$GV(g/g) = [(重量W1(g) - 重量W0(g)) / 吸水性樹脂の重量(g)] - 1$$

【0112】に従ってGV(無荷重下吸収倍率)を算出した。

【0113】また、含水重合体のGV測定では、固形分で0.2gを用い、生理食塩水への浸漬時間が24時間、GV算出時に固形分補正を行う以外は、吸水性樹脂の場合と同様に行った。

【0114】[可溶分量および中和率の測定] 250ml容量の蓋付きプラスチック容器に0.9重量%NaCl水溶液(生理食塩水)の184.3gを測り取り、その水溶液中に吸水性樹脂1.00gを加え16時間攪拌することにより樹脂中の可溶分量を抽出した。この抽出液を濾紙を用いて濾過することにより得られた濾液の50.0gを測り取り測定溶液とした。

【0115】はじめに生理食塩水だけを、まず、0.1

あることが必要で、好ましくは0.01モル%以下、より好ましくは0.005モル%以下である。さらに、表面架橋処理が施されていることが必要で、表面架橋体のGVがベースポリマーのGVの80%以下であることが好ましく、より好ましくは70%以下、よりさらに好ましくは60%以下、最も好ましくは50%以下である。

【0108】衛生用品に使用されるときに、使用中に吸水性樹脂が分解するようでは、実用的でないことから、キレート剤の添加が必要である。キレート剤の添加は、吸水性樹脂の製造工程の任意の段階でよい。添加量は10ppm以下では効果に乏しく、好ましくは20ppm以上である。

【0109】

【実施例】以下に実施例と比較例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお例中、特にことわりのない限り「部」は「重量部」を表すものとする。

【0110】[無荷重下吸収倍率(GV)の測定] 吸水性樹脂0.2gを不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離器を用いて250×9.81m/s²(250G)で3分間水切りを行った後、袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの重量W0(g)を測定した。そして、これら重量W1、W0から、次式、

【0111】

【数1】

NのNaOH水溶液でpH10まで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定量([bNaOH]ml、[bHCl]ml)を得た。

【0116】同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量([NaOH]ml、[HCl]ml)を求めた。

【0117】例えばアクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂の場合、その重量平均分子量と上記操作により得られた滴定量をもとに、吸水性樹脂中の可溶分量と中和率を以下の計算式により算出することができる。

【0118】

【数2】

中和率 (mol %) =

$$\{1 - ([NaOH] - [bNaOH]) / ([HCl] - [bHCl])\} \times 100$$

可溶分 (重量%) =

$$0.1 \times Mw \times 184.3 \times 100 \times ([HCl] - [bHCl]) / 1000 / 1.0 / 60.0$$

ただし、 $Mw = 72.06 \times (1 - \text{中和率} / 100) + 94.04 \times \text{中和率} / 100$

【0119】また、含水重合体の可溶分量測定では、固形分で1.00gを用い、生理食塩水への浸漬時間が24時間、可溶分量算出時に固形分補正を行う以外は、吸水性樹脂の場合と同様に行った。

【0120】[GEX値] ベースポリマーのGV値を y (g/g)、可溶分量を x (重量%) で表す時、GEX値を次式で定義する。

$$【0121】GEX値 = (y - 15) / \ln(x)$$

$\ln(x)$: x の自然対数

GEX値は、GV値と可溶分量の関係において、GV値の割に可溶分量が少ないのを良いとし、多いのを劣とする評価を、一つのパラメータで表すためのものであり、この値が大きいほど高性能である。

【0122】[残存モノマーの測定] 脱イオン水1000gに吸水性樹脂0.5gを加え、攪拌下で2時間抽出した後、膨潤ゲル化した吸水性樹脂を濾紙を用いて濾別し、濾液中の残存モノマー量を液体クロマトグラフィーで分析した。一方、既知濃度のモノマー標準溶液を同様に分析して得た検量線を外部標準とし、濾液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂中の残存モノマー量を求めた。

【0123】また、含水重合体の残存モノマー測定では、固形分で0.5gを用い、脱イオン水への浸漬時間が24時間、残存モノマー算出時に固形分補正を行う以外は、吸水性樹脂の場合と同様に行った。

【0124】[含水重合体の固形分濃度の測定] 重合器から取り出された含水重合体の一部を少量切り取って素早く冷やし、はさみで素早く細分化した含水重合体5gをシャーレにとり、180℃乾燥器中で24時間乾燥して算出した。粒子状含水重合体の固形分濃度は、サンプル5gをシャーレにとり、180℃乾燥器中で24時間乾燥して算出した。

【0125】[濃縮比の算出] 重合により生成する含水重合体の固形分濃度と単量体水溶液中の固形分濃度との比(濃縮比)である。ここで、単量体水溶液中の固形分とは、単量体およびその他の添加剤であり、水や溶剤は含まない。例えば、単量体水溶液中の固形分濃度が40重量%で、生成する含水重合体の固形分濃度が48重量%の場合、濃縮比 = $48 / 40 = 1.20$ となる。

【0126】[加圧下の吸収倍率(AAP)の測定] ステンレス400メッシュの金網(目の大きさ38μm)を底に融着させた内径60mmのプラスチックの支持円筒の底の網上に、吸水性樹脂0.9gを均一に散布し、

その上に吸水性樹脂に対して、20g/cm² (1.96kPaに相当)の荷重を均一に加えることができるように総重量が565gに調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒の壁面との間に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定する(Wa)。

【0127】直径150mmのベトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターを置き、0.9重量%NaCl水溶液をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加える。その上に直径90mmの濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。

【0128】上記測定装置一式を上記濡った濾紙上に載せ、液を荷重下で吸収させる。1時間後測定装置一式を持ち上げ取り除き、その重量を再測定する(Wb)。

【0129】加圧下の吸収倍率(AAP)は、下記式:

$$【0130】$$

【数3】

$$AAP(g/g) = (Wb - Wa) / 0.9$$

【0131】で求められる。

【0132】[重合系の温度の測定] 温度変化の急速な系の測温のために、(株)キーエンス(Keyence)製PCカード型データ収集システムNR-1000を用い、熱伝対を重合系の中心部に置き、サンプリング周期0.1秒で測定した。得られた温度-時間チャートから重合開始温度、ピーク温度(最高到達温度)を読み取った。

【0133】[重合時間] 単量体水溶液が重合容器に入れられ、重合開始条件が整った時(光分解型開始剤を用いる場合は、光照射開始時、光分解型開始剤を用いない場合は、単量体水溶液と重合開始剤が重合容器に入れられた時)から、ピーク温度までの時間を測定する。つまり、(誘導期間) + (重合開始からピーク温度に達するまでの時間)を測定する。

【0134】[重合昇温比] 重合昇温比とは、重合系で観察されたΔT(重合中の最高到達温度と重合開始温度との差、℃)と理論ΔT(℃)との比のことである。即ち、

$$\text{重合昇温比} = (\text{観察された}\Delta T(^{\circ}\text{C})) / (\text{理論}\Delta T(^{\circ}\text{C}))$$

ここで、理論ΔT(℃) = (単量体mol) × (1.85kcal/mol) / (単量体水溶液中の固形分(k

$g) \times 0.5 (kcal/^\circ C/kg) + \text{単量体水溶液中の水} (kg) \times 1.0 (kcal/^\circ C/kg)$

〔単量体水溶液の溶存酸素量の測定〕測定装置（セントラル科学（株）製DOメーターUD-1型）を用い、調製した単量体水溶液を窒素雰囲気中で、気泡をかみ込まないように穏やかに攪拌しながら、氷冷し、液温が50℃の時の溶存酸素量を測定した。

【0135】〔中和率上昇〕ベースポリマーの中和率と単量体の中和率との差をポイントで表す。例えばベースポリマーの中和率が65モル%で、単量体の中和率が60モル%の場合、中和率上昇は5ポイントである。

【0136】〔重合中の膨張倍率の測定〕重合時に水が沸騰するため、重合系が膨張する場合がある。重合容器内に縦横にcm刻みのスケールを付けておき、重合中に最も大きく膨張した時のサイズを目視で測り、その体積を求め、単量体水溶液の体積との比を算出する。即ち、重合中の膨張倍率（倍）＝重合系の最大体積／単量体水溶液の体積

〔粒子状含水重合体の粒度分布の測定〕約300gの粒子状含水重合体をポリ袋に入れた後、アエロジルR-972（日本アエロジル（株）製、疎水性の微粒子状酸化珪素）1gを加え、手で混合し、良く解す（ほぐす）。解したものを、内径20cmの標準ふるいとRota P式ふるい振とう器を用いて、10分間振とうする。

【0137】粒子状含水重合体の含水率によっては、ふるい振とう時に凝集して正確な粒度分布の測定が難しい場合があるために、アエロジルR-972を添加して再凝集を防ぎながら測定を行う。

【0138】〔可溶化試験法〕吸水性樹脂は、基本的に水溶性ポリマーが架橋された架橋体の形態を有している。この吸水性樹脂が、分解条件に暴露されたときの分解しやすさを見るための試験法が、この可溶化試験法である。従って、実際に暴露される分解条件によっては本試験法と必ずしも傾向が一致するとは限らない。

【0139】本試験法では、水洗により、可溶分等を洗い流し、架橋体そのものからなるゲルを得て、これに紫外線を照射することにより分解させる。この評価方法により架橋体そのものの分解しやすさの定量的な指標が得られる。以下にその手順を示す。

1. 吸水性樹脂を分級し、300μm～850μmのものを分取する。

2. 分取品0.500gをPP（ポリプロピレン）製の円筒状容器中の1000ccイオン交換水に分散・膨潤させる。この時、マグネチックスターラー（600rpm）で攪拌をしながら行う。

3. 常温で、2時間攪拌を続ける。

4. この分散液を20cm直径の円形の標準ふるい（目開き300μm）にあける。ふるいを手でたたきながら水切りを行い、ふるいに残るゲルを、再度PP製の円筒状容器中に戻し、イオン交換水を加えて全量を100

0ccとし、再度攪拌を2時間行う。

5. この洗浄操作を3回行い、水切りをしたゲルを直径153mmのガラスシャーレに入れる。

6. 水銀ランプH400BL（東芝ライテック（株）製）を反射笠SN-4042A（東芝ライテック（株）製）に取り付け、水銀灯安定器H4T1B51（岩崎電気（株）製）に接続・点灯させ、水銀ランプの下端から18cm下の面にシャーレを置く。水銀ランプの真下18cmのところで照射エネルギーを紫外線積算光量計UIT-150（ウシオ電気（株）製）を用いて測定すると40mW/cm²である。

7. シャーレ上のゲルに水銀ランプで30分間照射する。

8. 照射後のシャーレ内容物をPP製の円筒状容器中に戻し、イオン交換水を加えて全量を1000ccとし、攪拌を2時間行う。上記4.、と同様の操作を行うことで3回洗浄をする。

9. 標準ふるい（目開き300μm）上に残ったゲルを直径153mmのガラスシャーレに入れ180℃の乾燥器で5時間乾固し、固形分量（a）を求める。

10. 別途、上記1～5の操作を行って得られたゲル（UV照射前）について、その固形分量（b）を上記9と同様にして求める。

11. 可溶化残存率は、可溶化残存率＝a/b×100（%）により算出される。

【0140】－実施例1－

内径10cmのステンレスビーカーに窒素導入管、排気管、温度計を装備した発泡スチロール製のふたをつけ、さらにステンレスビーカー全体を断熱材である発泡スチロールで包んだ。ここにポリエチレングリコールジアクリレート（数平均分子量478）0.09gを溶解した80重量%アクリル酸水溶液40.6gを入れ、マグネチックスターラーで攪拌しつつ、48重量%苛性ソーダ水溶液28.2gをイオン交換水31.0gで希釈したものを添加し、中和した。内温は90℃となった。この単量体水溶液の中和率は、75モル%である。窒素を導入しながら、ここに過硫酸ソーダの10重量%水溶液0.45gを添加したところ、速やかに重合が始まり（重合開始温度90℃）、水蒸気を発生しながら、重合ピーク温度（108℃）に達した。過硫酸ソーダ水溶液添加から重合ピーク温度までに要した時間、即ち重合時間は2分であった。重合ピーク温度を迎えた後も保温状態のまま5分間保持した後、含水重合体を取り出しはさみで細分化した。重合開始剤添加から含水重合体の取り出しまで、7分を要した。細分化した含水重合体を170℃熱風乾燥機で40分間乾燥した後、卓上粉碎机で粉碎した。次いで粉碎物を目開き600μmと300μmの篩網で分級することにより、大部分が300～600μmの粒子径を持つベースポリマー（1）を得た。

【0141】ベースポリマー（1）のGVは、47g/

g、可溶分量は10重量%、残存モノマーは300ppm、中和率は77モル%であった。また、細分化した含水重合体の固形分濃度は、48重量%であった。濃縮比は1.20であった。次いで、ベースポリマー(1)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、プロピレングリコール1部、水2部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を80℃の乾燥機中で40分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された表面架橋吸水性樹脂(1)を得た。

【0142】表面架橋吸水性樹脂(1)のGVは39g/g、AAPは38g/gであった。

【0143】結果を表1に示した。

【0144】また、実施例1で得られた含水重合体の側面写真を図2に示す。図2の写真中央下にある横棒は、長さ1cmである。

【0145】—比較例1—

実施例1で用いたのと同じステンレスビーカーに、窒素導入管、排気管、温度計を装備した発泡スチロール製のふたをつけた重合装置を、20℃の水浴に浸漬し、ここに、実施例1と同じ単量体水溶液を投入し、窒素を導入しつつ、過硫酸ソーダの10重量%水溶液0.45gおよび0.1重量%のL-アスコルビン酸水溶液0.45gを添加した。7分後に重合が開始した。20℃の水浴で冷却しながら重合したところ、ピーク温度は、60℃に達した。その後、水浴を70℃に切り替え、30分加熱した。

【0146】その後、含水重合体を取り出しはさみで細分化した。重合開始剤系の添加から含水重合体の取り出しまで、62分を要した。細分化した含水重合体を170℃熱風乾燥機で40分間乾燥した後、卓上粉碎机で粉碎した。次いで粉碎物を目開き600μmと300μmの篩網で分級することにより、大部分が300~600μmの粒子径を持つ比較ベースポリマー(1)を得た。

【0147】比較ベースポリマー(1)のGVは36g/g、可溶分量は11重量%、残存モノマーは300ppm、中和率は75モル%であった。また、細分化した含水重合体の固形分濃度は42重量%であった。濃縮比は1.05であった。

【0148】次いで、比較ベースポリマー(1)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、プロピレングリコール1部、水2部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を80℃の乾燥機中で40分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された比較表面架橋吸水性樹脂(1)を得た。

【0149】比較表面架橋吸水性樹脂(1)のGVは28g/g、AAPは26g/gであった。

【0150】結果を表1に示した。

【0151】実施例1と比較例1は、単量体組成、開始剤量などは同一で、重合開始温度(実施例1では90℃、比較例1では20℃)とその後の温度が異なるだけ

の違いである。得られたベースポリマー、吸水性樹脂の性能は、実施例1のほうが優れている。この理由は明らかではないが、本発明者らの推測は次のようなものである。

【0152】20℃での重合開始では、重合率の低い段階で生成するポリマーが高分子量でありすぎること、架橋剤が重合初期に多く消費されることから、GVの低下につながっている(参考文献: Crosslinker Reactivity and the Structure of Superabsorbent Gels, D. J. Arriola et al., J. Appl. Polym. Sci. 63, 439-451 (1997)) のに対して、90℃での重合開始では、重合率の低い段階で生成するポリマーの分子量が抑制されることから、GVの低下が抑制されていると考えられる。

【0153】—実施例2—

アクリル酸83.5部、48.5重量%NaOH水溶液の62.1部、イオン交換水54.3部、架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの数平均重合度=8)0.11部、および開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの0.01部を混合することにより単量体濃度50重量%、中和率65モル%の単量体水溶液を作成した。この溶液を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した後、90℃のホットプレート(NEO HOT PLATE HI-1000(株)井内盛栄堂製)上に置かれ、窒素ガスを導入した底面200×260mmのテフロン(登録商標)コートしたステンレス製容器中に注いだ。単量体水溶液が60℃まで昇温した時点で、ブラックライト蛍光灯((株)東芝ライテック社製FL6BLBを1本)を用いて10分間紫外線照射することにより(光量900mJ/cm²)、厚さ約3mmの含水重合体を得た。重合開始温度は60℃で、重合中の最高温度は110℃、重合時間は80秒、膨張倍率は5倍であった。紫外線照射終了後、ただちに含水重合体を取り出し、はさみで細断し、170℃中で30分間熱風乾燥を行い、卓上粉碎机で粉碎した。次いで粉碎物を目開き600μmと300μmの篩網で分級することにより、大部分が300~600μmの粒子径を持つベースポリマー(2)を得た。

【0154】ベースポリマー(2)のGVは58g/g、可溶分量は16重量%、中和率は68モル%、残存モノマーは2200ppmであった。また、含水重合体の固形分濃度は60重量%であり、濃縮比は1.20であった。

【0155】次いで、ベースポリマー(2)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、プロピレングリコール1部、水2部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を80℃の乾燥機中で40分間加熱処理することにより表面近傍が架

橋された表面架橋吸水性樹脂(2)を得た。

【0156】表面架橋吸水性樹脂(2)のGVは42(g/g)、AAPは36(g/g)であった。

【0157】結果を表1に示した。

【0158】—実施例3—

アクリル酸139.5g、ポリエチレングリコールジアクリレート(数平均分子量478)0.09g、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.02gを混合した溶液(A)、48.5重量%NaOH水溶液95.8gをイオン交換水61.2gで希釈し、さらにジエチレントリアミン5酢酸・5ナトリウム0.02gを加えたNaOH水溶液(B)をそれぞれ調製整し、窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。マグネチックスターラーで攪拌しながら(B)に(A)を開放系で一気に加え混合した。混合初期に析出物が見られるがすぐに溶解し、中和熱と溶解熱で液温が約90℃まで上昇した単量体水溶液(単量体濃度55重量%、中和率60モル%)が得られた。さらに、この単量体水溶液に10重量%過硫酸ナトリウム水溶液0.58gを加え数秒攪拌した後すぐに、90℃ホットプレート上に置かれ、内面にシリコンシートを貼りつけた底面200×260mmのステンレス製バット型容器(表面温度約64℃)中に開放系で注いだ(溶液の厚さ約5mm)。ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面200×260mm、上面560×460mm、高さ140mmであり、中心断面が台形で、上面が開放されている。そしてすぐにブラックライト水銀ランプ(ピーク波長352nm、形式H400BL、投光器MT-4020内に装着、ランプ・投光器ともに(株)東芝ライテック社製)で紫外線照射を行い重合を開始させた。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後もとのサイズと同程度に収縮した。目視で推定したところ最大で単量体水溶液の体積の約30倍に含水重合体は膨張した後収縮していた。含水重合体の膨張時には、薄い含水重合体が容器の側面の傾斜部分を這い上がり、収縮時には、元の方向に戻るが底面サイズよりも大きな含水重合体となって動きが止まる。この膨張収縮は約1分以内に終了し、2分間UV照射を行った時点で含水重合体を取り出した。重合系の温度変化の記録から、重合開始温度は88℃で最高到達温度は111℃であることが読み取られた。得られた含水重合体は、気泡のサイズにもよるがそのままかつぶれた状態となって皺の多い形態であった。この含水重合体を堅型粉碎機(形式VM27-S、(株)オリエント社製、スクリーン径8mm)で粉碎して流動性のある粒子状の含水重合体(3)を得た。

【0159】含水重合体(3)のGVは33g/g、可溶分量は6重量%、残存モノマーは600ppm、また固形分濃度は70重量%であり、濃縮比は1.27であった。

【0160】続いて含水重合体(3)を170℃中で20分間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉碎した。次いで粉碎物を目開き850μmと150μmの篩網で分級することにより、大部分が150~850μmの粒子径を持ち重量平均粒子径が360μmのベースポリマー(3)を得た。

【0161】ベースポリマー(3)のGVは48(g/g)、可溶分量は24重量%、中和率は65モル%、残存モノマーは200ppmであった。またベースポリマー(3)の粒子を顕微鏡にて観察したところ、重合が発泡を伴っていたにもかかわらずその気泡サイズが比較的大きいためか、大部分の粒子は気泡を含まない非晶質状となっていた。

【0162】次いで、ベースポリマー(3)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03部、プロピレングリコール1部、水5部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を密閉容器中で80℃の乾燥機内で1時間加熱処理することにより表面近傍が架橋された表面架橋吸水性樹脂(3)を得た。表面架橋吸水性樹脂(3)のGVは34g/g、AAPは35g/gであった。さらに、ベースポリマー(3)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03部、プロピレングリコール1部、水3部、イソプロピルアルコール0.9部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を170℃のオイルバスで加熱された容器中で20分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された表面架橋吸水性樹脂(3a)を得た。

【0163】表面架橋吸水性樹脂(3a)のGVは34g/g、AAPは35g/gであった。

【0164】結果を表1に示した。

【0165】また、実施例3で得られた含水重合体の側面写真を図3に、上面写真を図4に、下面写真を図5に示す。図3、図4および図5の写真中央下にある横棒は、長さ1cmである。

【0166】—実施例4—

実施例3と同様に重合を行い、蒸発水蒸気をファンを用いて氷水で冷却したコンデンサーに導き、捕集した。この操作を2回行い捕集された水溶液は60gで、そのうちアクリル酸が3.4重量%含まれていた。

【0167】このアクリル酸を含む回収水を、実施例3のイオン交換水の大半と置き換えて使用した以外は実施例3と同じ操作を行った。得られたベースポリマー(4)の物性値を表1に示した。

【0168】—実施例5—

実施例3で、架橋剤ポリエチレングリコールジアクリレート(数平均分子量478)0.09gに換えて、トリメチロールプロパントリアクリレート(分子量296)0.14gを用いた以外は、実施例3と同様に行い、ベースポリマー(5)を得た。得られたベースポリマー

(5) 100部に、プロピレングリコール1部、1, 4ブタンジオール0.5部、水3部、イソプロピルアルコール1部とからなる表面架橋剤組成液を混合した。上記混合物を210℃で40分間加熱処理することにより表面架橋吸水性樹脂(5)を得た。

【0169】結果を表1に示した。

【0170】また、実施例5で得られた含水重合体の側面写真を図6に示す。図6の写真中央下にある横棒は、長さ1cmである。

【0171】-実施例6-

実施例5で得られたベースポリマー(5)100部に、エチレンカーボネート3部、水3部、イソプロピルアルコール1部とからなる表面架橋剤組成液を混合した。上記混合物を210℃で40分間加熱処理することにより表面架橋吸水性樹脂(6)を得た。

【0172】結果を表1に示した。

【0173】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
単量体水溶液濃度 (重量%)	40	50	55	55	55	55	40
単量体の中和率(モ ル%)	75	65	60	60	60	60	75
重合開始温度(℃)	90	60	88	87	89	89	20
重合ピーク温度 (℃)	106	110	111	112	110	110	60
ΔT(℃)	18	50	22	25	21	21	40
重合時間(秒)	120	80	39	45	43	43	1500
含水重合体の固形 分濃度(重量%)	48	60	70	69	68	68	42
濃縮比	1.20	1.20	1.27	1.25	1.24	1.24	1.05
ベースポリマーの GV(g/g)	47	58	48	60	29	29	36
ベースポリマーの 可溶分量(重量%)	10	16	24	23	4	4	11
ベースポリマーの GEX値	13.9	16.5	10.4	11.2	10.1	10.1	8.8
ベースポリマーの 中和率(モル%)	77	68	65	64	64	64	75
残存モノマー(pp m)	300	2200	200	300	270	270	800
表面架橋吸水性樹 脂のGV(g/g)	39	42	34	—	25	23	28
表面架橋吸水性樹 脂のAAP(g/g)	38	36	35	—	26	24	26

【0174】-実施例7~10-

単量体水溶液の温度とホットプレート温度を調整することとで重合開始温度を変化させた以外は、実施例3と同様に重合およびその後の操作を行い、実施例7~10のベースポリマー(ベースポリマー(7)~(10))をそれぞれ得た。結果を表2にまとめた。

【0175】また、実施例7で得られた含水重合体の側面写真を図7に示す。また、実施例7の含水重合体の一

部を切り取り、水道水で膨潤させたゲルの写真を図8に示す。図8の写真で、シャーレの外にある含水重合体は、水道水で膨潤させる前の含水重合体の切り取り切片と同様の切片である。図7および8の写真左下にある縦棒は、長さ1cmである。

【0176】

【表2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例2
量体水溶液濃度 (重量%)	55	55	55	55	70
単量体の中和率(モ ル%)	60	60	60	60	75
重合開始温度(°C)	88	73	60	44	56
重合ピーク温度 (°C)	111	139	137	121	145
ΔT(°C)	23	66	73	75	89
重合時間(秒)	45	60	86	110	35
含水重合体の固形 分濃度(重量%)	71	68	66	64	89
膨縮比	1.29	1.24	1.20	1.16	1.27
ベースポリマーの GV(g/g)	51	48	45	47	23
ベースポリマーの 可溶分量(重量%)	26	30	28	29	50
ベースポリマーの GEX値	11.2	9.7	9.0	9.5	2.0
ベースポリマーの 中和率(モル%)	65	66	65	64	77
中和率上昇(ポイン ト)	5	5	5	4	2
残存モノマーpp m	300	2000	1600	500	5900

【0177】また、実施例3および実施例7～10のベースポリマーについて、重合反応温度と時間との関係を表したグラフを図1に示した。

【0178】実施例7～10は、同一単量体組成で、単に重合開始温度を88℃、73℃、60℃、44℃と変化させたものである。開始温度が高いほど、ベースポリマーの性能が良く、含水重合体の固形分濃度も高くなっている。また、ピーク温度は、開始温度が高い程低い。こうした現象の理由は明らかではないが、本発明者らの推測は次のようなものである。

【0179】重合開始温度が低いと開始から沸騰に達するまでに硬い含水重合体が生成するため、沸騰温度が高くなり、つまりピーク温度も高くなり、破裂音も大きい。重合開始温度が高いと開始から沸騰に達するまでに硬い含水重合体が生成せず、粘度の高い単量体水溶液が沸騰とともに大きく発泡して表面積が大きくなり、水蒸気がよく揮散し、ピーク温度が抑えられ固形分濃度も高くなる。破裂音もほとんどない。

【0180】－比較例2－
アクリル酸72.1gをイオン交換水22.2gに加え、更にこれに中和剤として純度85%の水酸化カリウム49.5gと、ジビニル系化合物としてN, N'－メチレンビスアクリルアミド0.01gとを順次添加し、混合単量体濃度70重量%のアクリル酸カリウム溶液(中和率75モル%)を調製した。

【0181】上記で調製された水溶液を70℃に保温し、これに過硫酸アンモニウムの18重量%水溶液2.9g(アクリル酸カリウム、遊離アクリル酸及びN, N'－メチレンビスアクリルアミドの合計重量(単量体

成分合計重量)に対し0.5重量%)及び亜硫酸水素ナトリウムの30.6重量%水溶液1.7g(0.5重量%)を混合し、混合液をステンレス製ビーカー(容量2L、φ135mm)に投入すると厚さ約10mmの屑状になった。約7秒後、重合反応が開始され、該反応は約1分間で完結しその間の最高温度は145℃であった。得られた含水重合体は固体状で、容易に粉碎できるものであり、比較ベースポリマー(2)を得た。その固形分濃度は89重量%、GVは23g/g、可溶分量は50重量%、中和率は77モル%、残存モノマーは5900ppmであった。

【0182】結果を表2にまとめた。

【0183】本比較例は、特開昭58-71907(荒川化学)の実施例1をトレースしたものである。固形分濃度が89重量%までになると、可溶分量が著しく増加することがわかる。

【0184】－実施例11－

アクリル酸139.5g、ポリエチレングリコールジアクリレート(数平均分子量478)0.09g、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.02gを混合した溶液(A)、48.5重量%NaOH水溶液95.8gをイオン交換水64.1gで希釈し、さらにジエチレントリアミン5酢酸・5ナトリウム0.02gを加えたNaOH水溶液(B)をそれぞれ調整し、窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。マグネチックスターラーで攪拌しながら(B)に(A)を開放系で一気に加え混合した。混合初期に析出物が見られるがすぐに溶解し、中和熱と溶解熱で液温が約85℃まで上昇した単量体水溶液(単量体濃度55重

量%、中和率60モル%)が得られた。さらに、この単量体水溶液に10重量%過硫酸ナトリウム水溶液0.58gを加え数秒攪拌した後すぐに、90℃ホットプレート上に置かれ、内面にシリコンシートを貼りつけた底面200×260mmのステンレス製バット型容器(表面温度約64℃)中に開放系で注いだ(溶液の厚さ約5mm)。ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面200×260mm、上面560×460mm、高さ140mmであり、中心断面が台形で、上面が開放されている。そしてすぐにブラックライト水銀ランプ(ピーク波長352nm、形式H400BL、(株)東芝ライテック社製)でUV照射を行い重合を開始させた。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後もとのサイズと同程度に収縮した。目視で推定したところ最大で単量体水溶液の体積の約30倍に含水重合体は膨張した後収縮していた。含水重合体の膨張時には、薄い含水重合体が容器の側面の傾斜部分を這い上がり、収縮時には、元の方向に戻るが底面サイズよりも大きな含水重合体となって動きが止まる。この膨張収縮は約1分以内に終了し、2分間UV照射を行った時点で含水重合体を取り出した。なお、温度計測チャートより重合開始温度は82℃、最高到達温度は113℃が読み取られた。得られた含水重合体(11)は、皺の多い形態であり、固形分濃度は70重量%であった。従って濃縮比は1.27であった。この含水重合体(11)を堅型粉砕機(形式VM27-S、スクリーン径3mm、(株)オリエント社製)で粉砕して流動性のある粒子状含水重合体(11)を得た。

【0185】粒子状含水重合体(11)の重量平均粒径は1mm、GVは33g/g、可溶分量は6重量%、残存モノマーは600ppm、固形分濃度は71重量%であった。

【0186】続いて粒子状含水重合体(11)を170℃の乾燥器中で20分間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉砕した。次いで粉砕物を目開き850μmと150μmの篩網で分級することにより、大部分が150~850μmの粒子径を持ち重量平均粒子径が360μmのベースポリマー(11)を得た。

【0187】ベースポリマー(11)のGVは48g/g、可溶分量は24重量%、中和率は65モル%、残存モノマーは200ppmであった。またベースポリマー(11)の粒子を顕微鏡にて観察したところ、重合が発泡を伴っていたにもかかわらずその気泡サイズが比較的大きいためか、大部分の粒子は気泡を含まない非晶質状となっていた。

【0188】次いで、ベースポリマー(11)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03部、プロピレングリコール1部、水5部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を密閉容器中で80℃の乾燥機内で1時間加熱処理することによ

り表面近傍が架橋された表面架橋吸水性樹脂(11)を得た。

【0189】表面架橋吸水性樹脂(11)のGVは34g/g、AAPは32g/gであった。

【0190】さらに、ベースポリマー(11)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03部、プロピレングリコール1部、水3部、イソプロピルアルコール0.9部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を170℃のオイルバスで加熱された容器中で20分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された表面架橋吸水性樹脂(11a)を得た。

【0191】表面架橋吸水性樹脂(11a)のGVは34g/g、AAPは35g/gであった。

【0192】—実施例12—

アクリル酸308.2g、ポリエチレングリコールジアクリレート(数平均分子量478)0.20g、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.04gを混合した溶液(A)、48.5重量%NaOH水溶液194.1gをイオン交換水97.0gで希釈したNaOH水溶液(B)をそれぞれ調製し、マグネチックスターラーで攪拌しながら(B)に(A)を開放系で一気に加え混合した。混合初期に析出物が見られるがすぐに溶解し、単量体水溶液(単量体濃度60重量%、中和率55モル%、温度102℃)が得られた。(この単量体水溶液調製作業を別バッチで同様に行い、溶存酸素量を測定したところ、0.7ppmであった。)さらに、この単量体水溶液に10重量%過硫酸ナトリウム水溶液1.3gを加え数秒攪拌した後すぐに、90℃ホットプレート上に置かれ、内面にシリコンシートを貼りつけたステンレス製バット型容器中に開放系で注いだ。ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面200×260mm、上面560×460mm、高さ140mmであり、中心断面が台形で、上面が開放されている。そしてすぐにブラックライト水銀ランプ(ピーク波長352nm、形式H400BL、(株)東芝ライテック社製)でUV照射を行い重合を開始させた。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し(膨張倍率は40倍)、2分間UV照射を行った時点で含水重合体を取り出した。この含水重合体の固形分濃度は77重量%であった。この含水重合体を堅型粉砕機(形式VM27-S、スクリーン径3mm、(株)オリエント社製)で、孔径1mmのスクリーンを用いて粉砕することにより流動性のある粒子状含水重合体を得た。この粒子状含水重合体を続いて、目開き850μmと150μmの篩で分級して、重量平均粒径が500μmの粒子状含水重合体(12)を得た。

【0193】粒子状含水重合体(12)のGVは22g/g、可溶分量は2重量%、残存モノマーは600ppm、固形分濃度は79重量%である。

【0194】-実施例13-

アクリル酸279.0g、ポリエチレングリコールジアクリレート(数平均分子量478)0.09g、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.03gを混合した溶液(A)、48.5重量%NaOH水溶液191.54gをイオン交換水128.2gで希釈したNaOH水溶液(B)をそれぞれ調製した。マグネチックスターラーで攪拌しながら

(B)に(A)を開放系で一気に加え混合した。混合初期に析出物が見られるがすぐに溶解し、単量体水溶液(単量体濃度55重量%、中和率60モル%、温度92℃)が得られた。(この単量体水溶液調整作業を別バッチで同様に行い、溶存酸素量を測定したところ、1.4ppmであった。)さらに、この単量体水溶液に10重量%過硫酸ナトリウム水溶液1.3gを加え数秒攪拌した後すぐに、90℃ホットプレート上に置かれ、内面にシリコンシートを貼りつけたステンレス製バット型容器中に開放系で注いだ。ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面200×260mm、上面560×460mm、高さ140mmであり、中心断面が台形で、上面が開放されている。そしてすぐにブラックライト水銀ランプ(ピーク波長352nm、形式H400BL、

(株)東芝ライテック社製)でUV照射を行い、重合を開始させた。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し(膨張倍率は35倍)、2分間UV照射を行った時点で含水重合体を取り出した(固形分濃度は69重量%)。この含水重合体を型型粉碎機(形式VM27-S、(株)オリエント社製)で、初めに孔径3mmのスクリーンを用い粉碎してから、さらにその粉碎物を孔径1mmのスクリーンを用いて粉碎することにより

粒径2mm以上の粒子状含水重合体	9重量%
粒径1.4mm以上2mm未満の粒子状含水重合体	38重量%
粒径1mm以上1.4mm未満の粒子状含水重合体	31重量%
粒径0.5mm以上1mm未満の粒子状含水重合体	19重量%
粒径0.5mm未満の粒子状含水重合体	3重量%

-実施例15-

実施例14のターボカッターで解砕して得られた粒子状含水重合体(14)をターボグラインダー(TG-300、ターボ工業(株)製)に投入しさらに解砕して、粒子状含水重合体(15)を得た。ターボグラインダーのスクリーン径、解砕後の粒子状含水重合体(15)の重量平均粒径および固形分濃度を表4に示した。

【0200】-実施例16-

粒子状含水重合体(14)および(15)を流動層乾燥器(Pulvis GB22、ヤマト科学(株)製)を

流動性のある粒子状含水重合体を得た。この粒子状含水重合体を続いて、目開き850μmと150μmの篩で分級して、重量平均粒径が610μmの粒子状含水重合体(13)を得た(固形分濃度は70重量%)。

【0195】粒子状含水重合体(13)のGVは34g/g、可溶分量は10重量%、残存モノマーは700ppmであった。

【0196】について、粒子状含水重合体(13)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.02部、プロピレングリコール0.2部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を密閉容器中で80℃の乾燥機内で1時間加熱処理を行った。加熱後の粒子は一旦、凝集塊となるものの、室温まで冷却することにより容易に粒子状に解砕することができ、表面近傍が架橋された表面架橋吸水性樹脂(13)を得た。

【0197】表面架橋吸水性樹脂(13)のGVは25g/g、AAPは23g/g、残存モノマーは200ppm、固形分濃度は74重量%である。

【0198】-実施例14-

実施例11で得られた、皺の多い形態の含水重合体(11)1枚を丸鋸で大略四つ切りにした後、スクリーン径3mmのターボカッター(C-300、ターボ工業(株)製)に投入し解砕して、粒子状含水重合体(14)を得た。30分間で約50kgの含水重合体(11)を処理できた。

【0199】得られた粒子状含水重合体(14)の固形分濃度は71重量%、重量平均粒径は1.3mmであった。Roo-Tap式ふるい振とう器で求めた粒度分布は次に示すとおりであった。

用いて、内温;180℃、材料100グラム、熱風流速;0.35立方メートル/分の条件で乾燥した。

【0201】下表に、乾燥中の粒子状含水重合体(14)および(15)の材料温度、乾燥後の固形分濃度、乾燥物を粉碎後に、300μm~600μmを分級して得られた乾燥粒子状重合体(14)および(15)の、GV、可溶分量、残存モノマーを測定した値を表3に示す。

【0202】

【表3】

	乾燥粒子状含水重合体 (14)	乾燥粒子状含水重合体 (15)
乾燥時間 1分時の材料温度 (°C)	105	90
乾燥時間 2分時の材料温度 (°C)	140	127
乾燥時間 3分時の材料温度 (°C)	159	145
乾燥時間 5分時の材料温度 (°C)	171	181
乾燥時間 10分時の材料温度 (°C)	179	173
10分乾燥後の固形分濃度 (重量%)	95	96
GV (g/g)	44	42
可溶分量 (重量%)	18	16
残存モノマー (ppm)	250	300

【0203】-実施例17-

実施例11で得られた数の多い形態の含水重合体(11)1枚を丸鋸で大略四つ切りにした後、スクリーン径2mmのロートブックス(28/40Ro, ホソカワミクロン(株)製)に連続的に投入した。処理量は約70kg/時であった。

粒径2mm以上の粒子状含水重合体	1重量%
粒径1.2mm以上2mm未満の粒子状含水重合体	29重量%
粒径0.85mm以上1.2mm未満の粒子状含水重合体	35重量%
粒径0.3mm以上0.85mm未満の粒子状含水重合体	26重量%
粒径0.3mm未満の粒子状含水重合体	9重量%

-実施例18-

実施例11で得られた数の多い形態の含水重合体(11)1枚を丸鋸で大略四つ切りにした後、スクリーン径5mmのロートブックス(28/40Ro, ホソカワミクロン(株)製)に連続的に投入した。処理量は約100kg/時であった。

粒径2.8mm以上の粒子状含水重合体	6重量%
粒径1.7mm以上2.8mm未満の粒子状含水重合体	58重量%
粒径0.85mm以上1.7mm未満の粒子状含水重合体	29重量%
粒径0.15mm以上0.85mm未満の粒子状含水重合体	6重量%
粒径0.15mm未満の粒子状含水重合体	1重量%

次に、この解砕された粒子状含水重合体(18)をドライマイスタ(ホソカワミクロン(株)製、熱風と分散ローターにより粉碎と乾燥を同時に行う装置)に投入した。この時、熱風温度は270°C、分散ローターは30

【0204】解砕後、サイクロンで捕集して得られた粒子状含水重合体(17)の固形分濃度は72重量%、重量平均粒径は約1mmであった。粒子状含水重合体(17)のRo-Tap式ふるい振とう器で求めた粒度分布は次に示すとおりであった。

【0205】解砕後、サイクロンで捕集して得られた粒子状含水重合体(18)の固形分濃度は71重量%、重量平均粒径は2mmであった。粒子状含水重合体(18)のRo-Tap式ふるい振とう器で求めた粒度分布は次に示すとおりであった。

00rpmであった。

【0206】乾燥され、サイクロンで捕集された粒子状含水重合体(18a)のRo-Tap式ふるい振とう器で求めた粒度分布は次に示すとおりであった。

粒径2.8mm以上の粒子状含水重合体	1重量%
粒径1.7mm以上2.8mm未満の粒子状含水重合体	5重量%
粒径0.85mm以上1.7mm未満の粒子状含水重合体	24重量%
粒径0.15mm以上0.85mm未満の粒子状含水重合体	59重量%
粒径0.15mm未満の粒子状含水重合体	11重量%

粒子状含水重合体(18a)の固形分濃度は94重量%、重量平均粒径0.4mmであった。運転後のドライマイスタ内部には付着物は全くみられなかった。

【0207】この乾燥・粉碎された粒子状含水重合体(18a)のGVは40g/g、可溶分量は15重量%、残存モノマーは400ppmであった。

【0208】-実施例19-

実施例11で得られた数の多い形態の含水重合体(1

1)1枚を丸鋸で大略四つ切りにした後、卓上両用型粉碎機(FDS型(株)みやこ物産、スクリーン径1mm、ハンマークラッシャータイプの粉碎機)に投入したが、直ぐに詰まってしまう、排出されなかった。そこで、排出口に集塵機((株)マキタ製 乾湿両用 業務用 モデル406)を接続し、粉碎機内に空気流を作るようにしたところスムーズに排出されるようになった。排出物の固形分濃度は78重量%、重量平均粒径650

μm で、その内、粒径が $150\mu\text{m}$ 以下のものは7重量%であった。

【0209】粉碎時に通気することによって、粉碎時の発熱により発生した水分をすばやく持ち去り、材料の粘着性を低減できたために粉碎が可能となったと考えられる。

【0210】—実施例20—

実施例11で得られた皺の多い形態の含水重合体(1) 1枚を丸鋸で大略四つ切りにした後、カッターミル

粒径4mm以上の粒子状含水重合体	17重量%
粒径2mm以上4mm未満の粒子状含水重合体	69重量%
粒径1mm以上2mm未満の粒子状含水重合体	13重量%
粒径1mm未満の粒子状含水重合体	1重量%

次に、この粒子状含水重合体(20)をメッシュミル((株)ホーライ製、HA8-2542、スクリーン径2mm)に投入しさらに解砕した。サイクロンで捕集された粒子状含水重合体(20a)の固形分濃度は75重

粒径1.4mm以上の粒子状含水重合体	0重量%
粒径1mm以上1.4mm未満の粒子状含水重合体	8重量%
粒径0.85mm以上1mm未満の粒子状含水重合体	17重量%
粒径0.15mm以上0.85mm未満の粒子状含水重合体	72重量%
粒径0.15mm未満の粒子状含水重合体	3重量%

運転後のメッシュミル内部には付着物は全くみられなかった。

【0211】—実施例21—

アクリル酸83.5部、48.5重量%NaOH水溶液の62.1部、イオン交換水54.3部、架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの数平均重合度=8)0.11部、および開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの0.01部を混合することにより単量体濃度50重量%、中和率65mol%、温度86℃の単量体水溶液を作成した(この単量体水溶液調製作業を別バッチで同様に行ない、溶存酸素量を測定したところ、3.0ppmであった)。この単量体水溶液を90℃のホットプレート上に置かれ、窒素ガスを導入した底面 $200 \times 260\text{mm}$ のテフロンコートしたステンレス製容器中に注いだ。単量体水溶液が80℃になった時点で、ブラックライト蛍光ランプを用いて10分間紫外線照射することにより(光量 $780\text{mJ}/\text{cm}^2$)、厚さ約3mmの含水重合体(21)を得た。固形分濃度は60重量%であった。従って濃縮比は1.20であった。この重合中の最高温度は110℃であった。含水重合体(21)を堅型粉碎機(形式VM27-S、スクリーン

((株)ホーライ製、UG03-280LFT、スクリーン径8mm)に投入した。なお、このカッターミルには送風機(DF型ファン、DF-3、送風量 $15\text{m}^3/\text{min}$ 、(株)ホーライ製)およびサイクロンが接続されており、解砕されたものはサイクロン下部より得られる。解砕して得られた粒子状含水重合体(20)の固形分濃度は72重量%、重量平均粒径は3mmであった。この粒子状含水重合体(20)のRoo-Tap式ふるい振とう器で求めた粒度分布は次に示すとおりであった。

量%、重量平均粒径は0.6mmであった。処理量は時間当たり130kgであった。この粒子状含水重合体(20a)のRoo-Tap式ふるい振とう器で求めた粒度分布は次に示すとおりであった。

径3mm、(株)オリエント社製)で細断し、重量平均粒径1.6mm、固形分濃度61重量%の粒子状含水重合体(21)を得た。この粒子状含水重合体(21)を170℃中で30分間熱風乾燥を行い、卓上粉碎機で粉碎した。次いで粉碎物を目開き $600\mu\text{m}$ と $300\mu\text{m}$ の篩網で分級することにより、大部分が $300 \sim 600\mu\text{m}$ の粒子径を持つベースポリマー(21)を得た。

【0212】ベースポリマー(21)のGVは58g/g、可溶分量は16重量%、中和率は68mol%、残存モノマーは2200ppmであった。

【0213】次いで、ベースポリマー(21)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、プロピレングリコール1部、水2部からなる表面架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を80℃の乾燥機中で40分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された表面架橋吸水性樹脂(21)を得た。

【0214】表面架橋吸水性樹脂(21)のGVは42g/g、AAPは36g/gであった。実施例11~15、および17~21の含水重合体の解砕について表4にまとめた。

【0215】

【表4】

	含水重合体 固形分濃度 (重量%)	解砕機名	解砕機スク リーン径 (mm)	粒子状含水 重合体の固 形分濃度 (重量%)	粒子状含水 重合体の重 量平均粒径 (mm)
実施例 11	70	堅型粉砕機	3	71	1
実施例 12	77	堅型 砕機	1	79	0.6
実施例 13	69	堅型粉砕機	3.1	70	0.61
実施例 14	70	ターボカッ ター	3	71	1.3
実施例 16	71	ターボグラ インダー	1	72	0.82
実施例 15	71	ターボグラ インダー	0.7	73	0.58
実施例 17	70	ロートブレ ックス	2	72	1
実施例 18	70	ロートブレ ックス	5	71	2
実施例 18	71	ドライマイ スタ	-	94	0.4
実施例 19	70	FDS	1	78	0.65
実施例 20	70	カッターミ ル	8	72	3
実施例 20	72	メッシュミ ル	2	75	0.6
実施例 21	60	堅型粉砕機	3	61	1.6

【0216】-比較例3-

実施例11で得られた皺の多い形態の含水重合体(11)1枚を丸鋸で大略四つ切りにした後、孔径8mmのダイスを有するミートチョッパー(平賀製作所製)に投入したところ、負荷が大きすぎて直ちに停止し、解砕されなかった。

【0217】-比較例4-

実施例11で得られた皺の多い形態の含水重合体(11)1枚を丸鋸で大略四つ切りにした後、スクリーン径3mmのサンプルミル(KIHW-1型、不二パウダル(株)製)に投入したところ、負荷が大きすぎて直ちに停止し、解砕されなかった。

【0218】-比較例5-

実施例11で得られた皺の多い形態の含水重合体(11)1枚を、シグマ型翼を有するニーダー(2.5L内容積、小池鉄工(株)製)に投入したところ、練られるが、解砕はされなかった。

【0219】-比較例6-

実施例11で得られた皺の多い形態の含水重合体(11)1枚を丸鋸で大略四つ切りにした後、特開平11-188727の図4の装置に投入したところ、軸に巻きついてしまい、解砕されなかった。

【0220】-比較例7-

65モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度30重量%)に、ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの数平均重合度=8)9.25gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lの

ジャケット付ステンレス製双腕型ニーダーに蓋をつけて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、2、2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩酸塩1.91g、過硫酸ナトリウム0.96gおよびL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして30℃から80℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水重合体を取り出した。得られた含水重合体は、その径が約5mmに細分化されていた。この細分化された含水重合体を50メッシュの金網の上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。ついで、乾燥物を振動ミルを用いて粉砕し、さらに20メッシュの金網で分級することにより、重量平均粒径300μmの不定形破碎状の比較ベースポリマー(7)を得た。得られた比較ベースポリマー(7)100部に、ジエチレントリアミンペンタ酢酸五ナトリウム0.005部と、プロピレングリコール1部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部と、水3部と、イソプロピルアルコール1部とからなる表面表面架橋剤組成液を混合した。上記の混合物を210℃で45分間加熱処理することにより、比較表面架橋吸水性樹脂(7)を得た。

【0221】-比較例8-

37重量%アクリル酸ナトリウム水溶液67.0部、アクリル酸10.2部、ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの数平均重合度=8)0.155部、および水22.0部を混合し、単量体水溶液を調製した。バット中で前記水溶液に窒素を吹き込み、単量体水溶液中の溶存酸素を0.1ppm以下にした。引

き続き、窒素雰囲気下、前記水溶液の温度を18℃に調整し、ついで5重量%過硫酸ナトリウム水溶液0.16部、5重量%2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩水溶液0.16部、0.5重量%L-アスコルビン酸水溶液0.15部、および0.35重量%過酸化水素水溶液0.17部を順番に攪拌下、滴下した。過酸化水素滴下後、直ちに重合が開始し、10分後に単量体水溶液の温度は85℃のピーク温度に達した。引き続きバットを80℃の湯浴に浸し、15分間熟成した。得られた透明の含水重合体をミートチョッパーで碎き、この細分化された含水重合体を50メッシュの金網の上に広げ、160℃で65分間熱風乾燥した。ついで、乾燥物を粉砕機で粉砕し、さらに850μmの篩を通過し106μmの篩に残るものに分級し、重量平均粒径320μmの不定形破砕状の比較ベースポリマー(8)を

得た。得られた比較ベースポリマー(8)100部に、プロピレングリコール1部と、1,4-ブタンジオール0.5部と、水3部と、イソプロピルアルコール1部とからなる表面架橋剤組成液を混合した。上記の混合物を210℃で40分間加熱処理することにより、比較表面架橋吸水性樹脂(8)を得た。

【0222】また、実施例2、3、5、6の表面架橋吸水性樹脂(2)、(3)、(5)、(6)、比較例1、7、8の比較表面架橋吸水性樹脂(1)、(7)、(8)、比較例1、7、8の比較ベースポリマー(1)、(7)、(8)および、他社品の吸水性樹脂のGV、AAP、可溶化残存率、GV×可溶化残存率を比較した結果を表5に示す。

【0223】

【表5】

	合成例またはメーカー名	GV (g/g)	AAP (g/g)	可溶化 残存率 (%)	GV× 可溶化残存率 (g/g) (%)
表面架橋吸水性樹脂(2)	実施例2	42	36	25	1050
表面架橋吸水性樹脂(3)	実施例3	34	35	21	714
表面架橋吸水性樹脂(5)	実施例5	25	26	18	450
表面架橋吸水性樹脂(6)	実施例6	23	24	25	575
比較表面架橋吸水性樹脂(1)	比較例1	28	26	73	2044
比較ベースポリマー(7)	比較例7	48	-	41	1968
比較表面架橋吸水性樹脂(7)	比較例7	33	30	49	1617
比較ベースポリマー(8)	比較例8	39	-	60	2340
比較表面架橋吸水性樹脂(8)	比較例8	28	28	65	1820
SXM-75	Stoockhausen	32	29	43	1376
SXM-77	Stoockhausen	31	25	62	1922
ASAP2300	BASF	31	26	68	2108
ASAP2300	BASF	24	24	84	2016
Drytech	Dow	30	31	60	1800

【0224】

【発明の効果】合理的な工程で、無荷重下吸収倍率が高く、可溶分量の少ないベースポリマーおよび表面架橋を施した加圧下の吸収倍率の高い吸水性樹脂を提供することができる。

【0225】上記効果を奏することから、本発明により得られた吸水性樹脂は、衛生用品(子供用および大人用おむつ、生理用ナプキン、成人用失禁製品など)などの人体に接する用途;植物や土壌の保水剤;電線あるいは光ケーブル用止水材;土木建築用止水材などに有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3および7～10における、重合反応温度と時間との関係を表したグラフ。時間ゼロは、光照射を開始した時である。

【図2】実施例1で得られた含水重合体の側面写真。

【図3】実施例3で得られた含水重合体の側面写真。

【図4】実施例3で得られた含水重合体の上面写真。

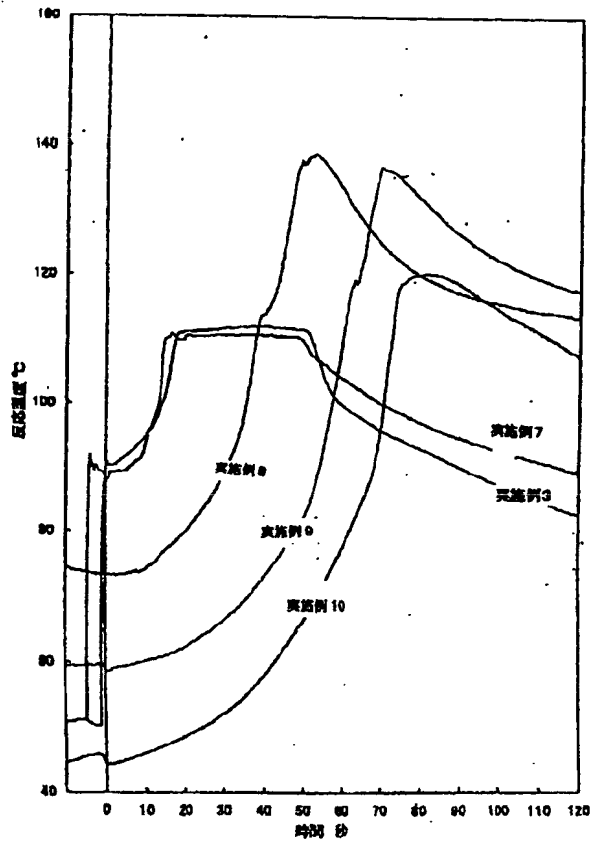
【図5】実施例3で得られた含水重合体の下面写真。

【図6】実施例5で得られた含水重合体の側面写真。

【図7】実施例7で得られた含水重合体の側面写真。

【図8】実施例7の含水重合体の一部を切り取り、水道水で膨潤させたゲルの写真。

【图1】

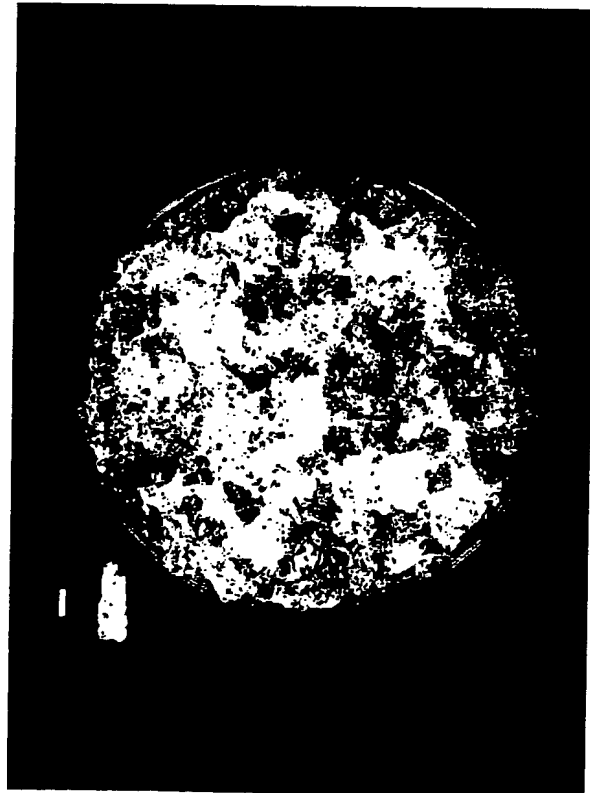
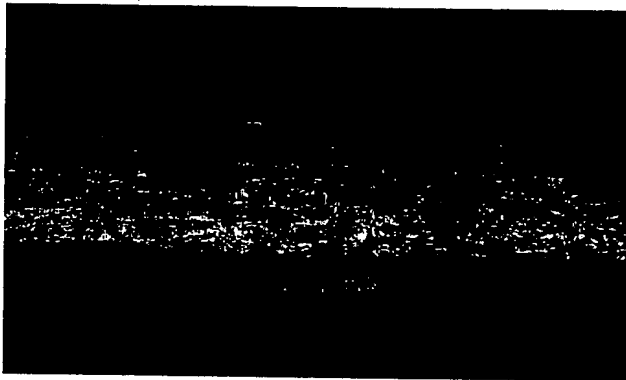


【图7】



【图8】

【图2】



【図3】



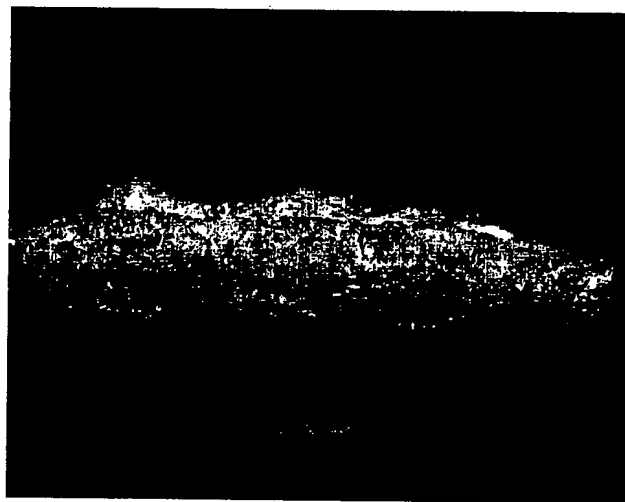
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト' (参考)
C 0 8 F 8/00		A 6 1 F 13/18	3 0 7 A
20/06		A 4 1 B 13/02	D
// A 6 1 F 5/44			

(72)発明者 藤野 真一
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 藤田 康弘
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 安積 隆
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 3B029 BA17
4C003 AA23
4C098 AA09 CC02 DD02 DD06 DD27
4J011 HA02 HB02 HB03 HB04 HB05
HB16
4J100 AJ02P AK01P AK03P AK08P
AL63Q AL66Q BA08Q CA04
EA03 FA19 FA28 FA29 FA30
GC25 GC32 HA53 HC09 HC10
HC39 JA19 JA60